

引用格式:杨希明,任磊,刘玉宝. 稀土改性钢中夹杂物应用及机理研究[J]. 有色设备,2025,39(3):1-20.

YANG Ximing, REN Lei, LIU Yubao. Application and mechanism research of rare earth modified inclusions in steel[J]. Nonferrous Metallurgical Equipment, 2025, 39(3): 1-20.

稀土改性钢中夹杂物应用及机理研究

杨希明¹, 任磊^{1*}, 刘玉宝²

(1. 内蒙古科技大学稀土产业学院(稀土工程技术学院), 内蒙古 包头 014010;

2. 白云鄂博稀土资源研究与综合利用全国重点实验室, 包头稀土研究院, 内蒙古 包头 014030)

[摘要] 夹杂物在钢铁冶炼过程中不可避免, 主要包括氧化物、硫化物、氮化物和复合夹杂。这些夹杂物的物理性能与钢基体存在显著差异, 会导致钢的显微组织和物理性能不连续, 进而影响钢的性能和使用寿命。稀土元素作为改性剂, 在改善夹杂物性质方面表现出色, 主要通过微合金化作用、夹杂物改性作用和改善钢的凝固组织来优化钢的性能。本文主要探讨了稀土元素(RE)在钢铁冶炼中对夹杂物的改性作用及其对钢性能的影响, 系统总结了稀土改性夹杂物的现象、规律、机理及其对钢性能的影响, 通过分析不同稀土元素(如 Ce、La、Y)对钢中夹杂物和组织的影响, 探讨了稀土复合添加以及与热处理工艺配合改性夹杂物的效果, 涵盖热力学计算、动力学分析对夹杂物改性机理研究等。热力学计算可预测稀土夹杂物的形成顺序和存在形式, 优化反应条件, 确定稀土元素的最佳添加量。动力学分析表明, 稀土夹杂物在钢液温度和冷却过程中容易碰撞粘长, 上浮去除, 有助于降低钢液中的夹杂物含量。通过稀土元素改性夹杂物, 可显著改善钢的性能, 提高钢的生产效率, 对推动钢铁工业的持续发展具有重要意义。

[关键词] 钢铁; 夹杂物; 稀土; 改性; 热力学; 动力学; 微合金化

[中图分类号] TQ146; TF845 [文献标志码] A [文章编号] 1003-8884(2025)03-0001-20

DOI: 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2025.03.001

· 研究团队介绍 ·

任磊, 内蒙古科技大学稀土产业学院(稀土工程技术学院)副院长, 内蒙古自治区“英才兴蒙”五类人才, 内蒙古自治区“新世纪 321 人才工程”第三层次人才。获批内蒙古自治区青年科技英才项目, 新时代专业技术人才选拔培养项目三层次。主要从事稀土在钢中的应用、洁净钢与夹杂物、连铸等方面的科研工作。主持国家自然科学基金 3 项、内蒙古自治区杰出青年基金 1 项、广西省重点研发计划子课题 1 项、省部级项目 5 项、其他项目 4 项。发表高水平论文 40 余篇, 获授权专利 2 件, 出版专著 1 部。担任教育部学位中心研究生论文评审专家、国家自然科学基金评审专家。

0 引言

在钢铁冶炼过程中, 夹杂物的生成不可避免, 以

氧化物、硫化物、氮化物和复合夹杂为主。存在于基体中的夹杂物物理性能与钢基体存在显著差异, 其存在会导致钢的显微组织和物理性能的不连续性,

[收稿日期] 2025-02-19

[基金项目] 白云鄂博稀土资源研究与综合利用全国重点实验室开放课题(氧硫及钨钼比对 18CrNiMo7-6 钢中夹杂物赋存状态及调控机理研究 NKDHX2025016)。

[第一作者] 杨希明(2001—), 男, 山东淄博人, 硕士, 主要研究方向为钢中非金属夹杂物生成热力学、动力学。

[通信作者] 任磊(1989—), 男, 副教授, 博士, 主要研究方向为稀土在钢中的应用、钢中非金属夹杂物控制、连铸过程模拟仿真。

进而影响服役性能和使用寿命。因此,高质量的钢需要对非金属夹杂物进行优化控制^[1-4]。

稀土元素作为改性剂,在改善夹杂物性质方面表现出色,主要应用于微合金化、改性夹杂物、改善凝固组织等。稀土元素的微合金化作用被认定为稀土原子在晶界上偏聚并与其他元素交互作用,引起晶界的结构、化学成分和能量的变化,稀土元素加入钢中会与其他元素发生反应实现微合金化,从而净化晶界,细化晶粒,对钢基体的强度、韧性和拉伸等性能产生影响^[5-9]。由于稀土元素与 O、S 等杂质元素亲和力较强,在钢液中首先会生成稀土氧化物、稀土硫化物和稀土氧硫化物等夹杂物,以上夹杂物不仅形貌比较规则,尺寸也更加细小,即实现夹杂物的改性^[10-12]。高熔点的稀土氧化物和稀土氧硫化物还能有效促进钢液凝固过程中 δ -Fe 和 γ -Fe 的形核,有利于强化钢的凝固组织^[13-15]。晶坯在夹杂物上形核所需要的能量较低,这些夹杂物在液态下可作为结晶核心,提高了形核率,有利于细化晶粒,使钢液依附于夹杂物结晶体,阻止夹杂物长大,从而使夹杂物细小、球化,并均匀分布于晶体内部,降低了沿晶界分布的硫化物夹杂对钢的危害^[16]。

近年来,稀土(RE)元素在钢铁冶炼中作为夹杂物改性剂的研究日益增多,其对于优化钢的性能具有显著作用。RE 改性夹杂物的研究在优化钢的性能和提高钢的生产效率方面具有重要意义。通过系统地总结 RE 改性夹杂物的现象、规律、机理及其对钢性能的影响,可以促进夹杂物控制的研究和 RE 在钢中的应用。

1 单质 RE 元素改性钢中夹杂物

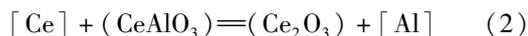
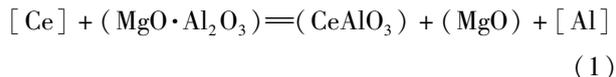
1.1 稀土 Ce 对钢中夹杂物和组织的影响

稀土 Ce 在地壳中占总稀土元素含量的 28%,丰度位居第一,由于稀土 Ce 具有其独特的 4f 层电子结构,化学性质较活泼,故广泛用于改性夹杂物、净化钢水和控制钢液凝固组织。Ce 在钢中与有害元素(S、O 和 Sb 等)结合,促进有害物质上浮去除,从而提高钢液洁净度,被广泛应用于钢液净化和非金属夹杂物改质^[17,18]。

1.1.1 钎具钢及 H13 钢的冶炼

在钎具钢及 H13 钢的冶炼中,最常见的有害夹杂物为 $MgAl_2O_4$ 和 MnS,大尺寸硬质氧化物存储于

钎杆部是导致疲劳断裂的主要原因之一^[19-21]。钢中不规则的硬质夹杂物在疲劳失效过程中极易成为裂纹源,在夹杂物与基体之间形成应力集中,进而裂纹扩展,造成疲劳断裂^[22-24]。刘洁等^[25]研究发现在以长条状的 MnS 夹杂为主且存在少量 $Ti_4C_2S_2$ 的非调质钢中,随着 Ce 的添加,夹杂物的生成线路为 $Ce_3S_4(1\ 800\ ^\circ C) \rightarrow Ce_2S_3(1\ 730\ ^\circ C) \rightarrow (Ce, Mn)S - Ti_4C_2S_2(1\ 480 \sim 1\ 430\ ^\circ C)$ 。黄宇等^[26]在夹杂物主要以 $MgAl_2O_4$ 和 $MgAl_2O_4$ 外包覆的 (Mn, Ca)S 为主的钎具钢中加入 0.002% Ce, $MgAl_2O_4$ 完全消失转变为 $CeAlO_3$,伴随 MgO 生成,随着 Ce 含量继续增加, $CeAlO_3$ 和 MgO 被改质为 Ce_2O_3 ,提高 Mg 含量可有效扩大 $MgAl_2O_4$ 的优势区,有效减小钢中夹杂物尺寸,避免 Al_2O_3 硬质夹杂产生裂纹源。主要发生的反应为式(1)~(3)。



1.1.2 重轨钢轧制

在重轨钢的轧制过程中,产生的大尺寸和长条纹结构的 MnS 引起钢的各向异性,在硫化物与基体界面处引发裂纹。Zhuo 等^[27]的研究结果表明,大型不规则条纹 MnS 和球形 $Al_2O_3 - SiO_2 - CaO$ 夹杂物经 Ce 处理后,随着 Ce 含量的不断增加,由最初的 $Ce_2O_2S - MnS$ 复合夹杂物,逐渐出现单一 Ce_2O_2S 夹杂物或 Ce_2O_2S, Ce_xS 复合夹杂物。无论包裹体类型如何(MnS、 Al_2O_3 、MnS + Al - Si - Ca - O 等),在加入 Ce 后,最终都改性为 Ce - S 和 Ce - O - S,如图 1 所示。以上与 Luo 等^[28]、Cheng 等^[29]研究一致。

1.1.3 不锈钢冶炼

在不锈钢的冶炼中,产生的有害夹杂物主要以 Al_2O_3 为主,并伴有少量的 $Al_2O_3 - MnS$ 复合夹杂物,此类夹杂物尺寸大且形状锐化。高建兵等^[30]添加稀土 Ce 对新型超级双相不锈钢 2707HD 进行夹杂物改性,发现 Ce 优先与 O 结合生成 Ce_2O_3 夹杂物,如图 2(a)(c)所示;当 O 消耗到一定程度时,又与 S 结合生成 Ce_2O_2S 夹杂物,此时夹杂物为 Ce_2O_2S 包裹 Ce_2O_3 的复合夹杂物,如图 2(b)(d)(e)所示。Liu 等^[31]添加稀土铈对双相不锈钢 2205 中夹杂物进行改性,发现钢中形成 $Ce_2O_3 - CeS$ 复合夹杂物,

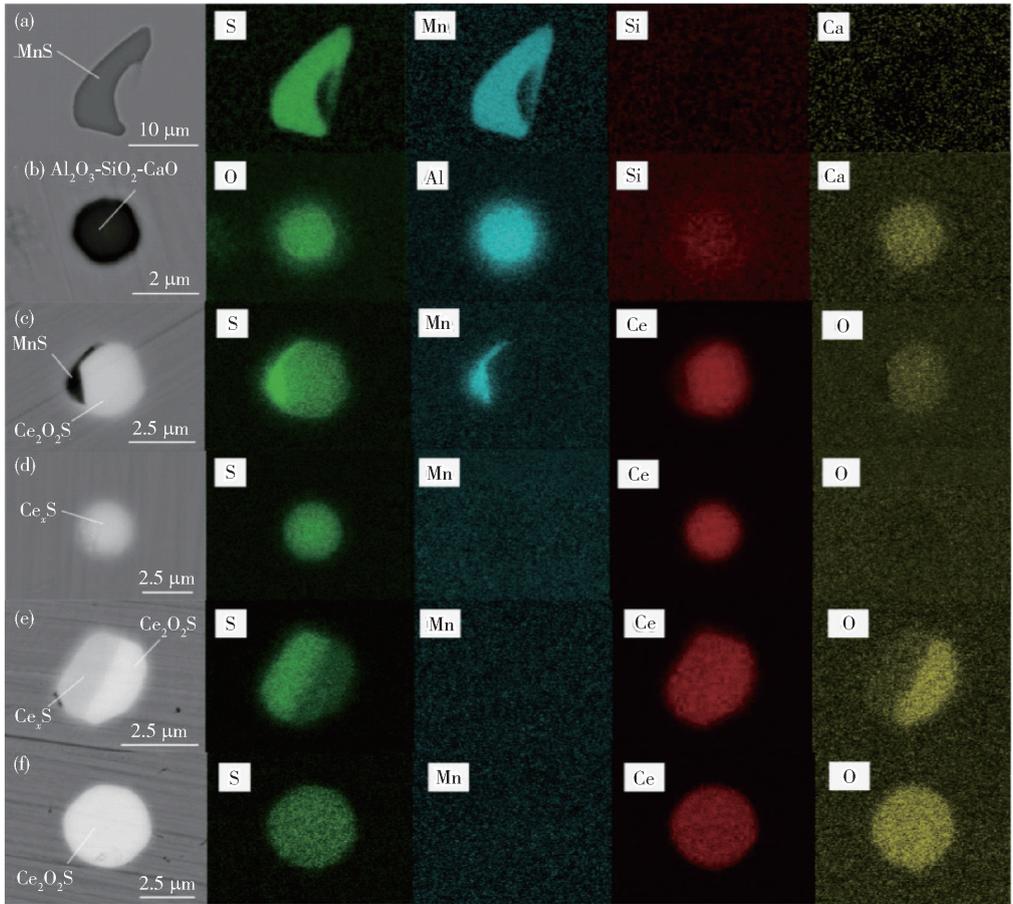


图1 不同 Ce 含量的典型复合包裹体形态及元素映射^[27]

Fig.1 Morphology and elemental mapping of typical composite inclusions with different Ce contents^[27]

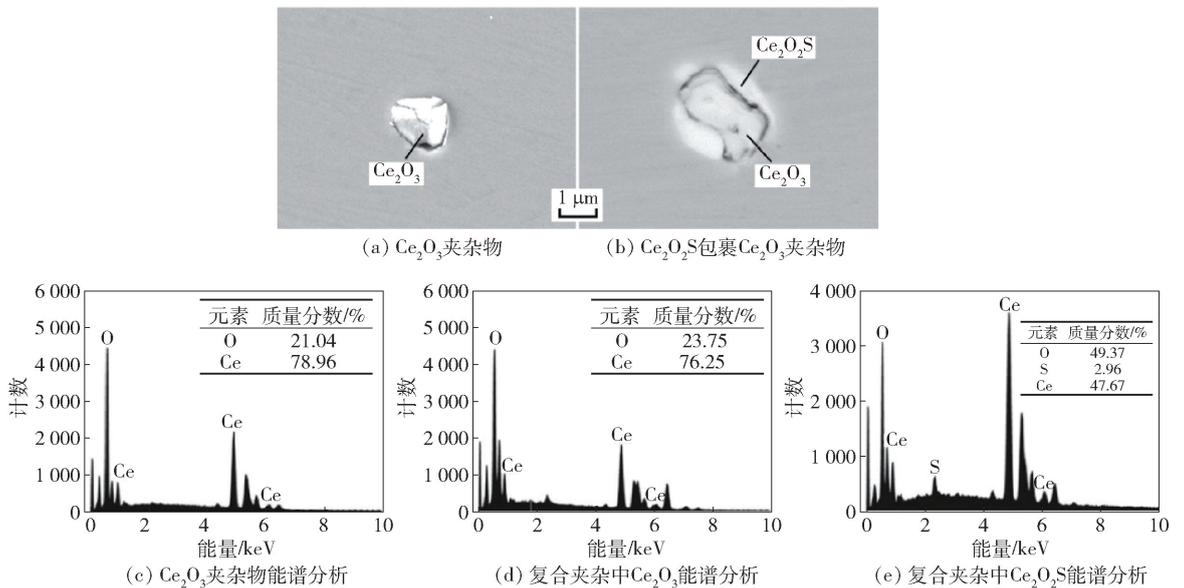


图2 2707HD 钢中稀土氧化物夹杂物^[30]

Fig.2 Rare earth oxygen sulfide inclusions in 2707HD steel^[30]

内层为 Ce_2O_3 , 外层为 CeS , 并且钢中硅铝酸盐和硫化物包裹体被改性为 Ce_2O_2S 和 CeS 。杨吉春等^[32]研究发现对 S32550 双相不锈钢进行稀土 Ce 微合金化处理, 不仅可以改质 MnS 夹杂物, 使多余的 S 元素与 Ce 反应形成颗粒较小的 CeO_2S , Ce_2S_2 夹杂弥

散分布在钢中, 还可以细化组织晶粒, 使形状分布不均匀的 α -Fe 与 γ -Fe 组织均匀化; 另外, 添加稀土 Ce 可以提高 S32550 双相不锈钢在低温下出现韧窝带, 降低冷脆效应对钢材的危害, 提高冲击韧性, 改善形貌如图 3 所示。

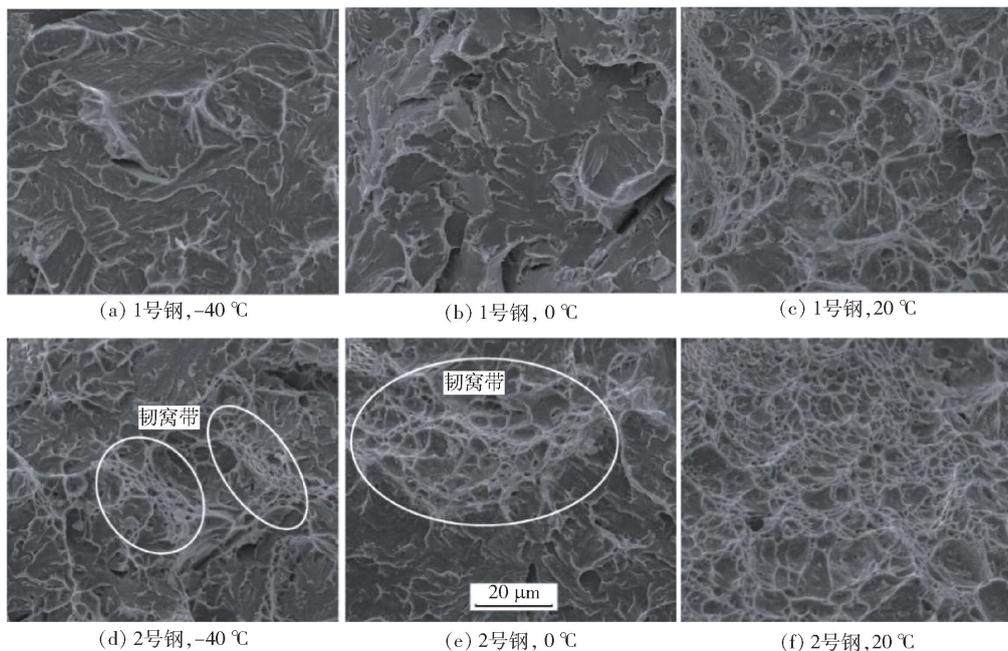


图 3 S32550 双相不锈钢高倍数下 SEM 断口形貌^[32]

Fig. 3 Morphology of SEM fracture of S32550 duplex stainless steel under high multiple^[32]

1. 1. 4 海洋工程钢冶炼

在海洋工程钢的冶炼中, Al_2O_3 、MnS 和 $Al_2O_3 - MnS$ 作为钢中的典型夹杂物影响钢品的质量和力学性能, 而废钢中的砷、锑、铜等残余元素极易在钢中富集, 形成低熔点相, 影响钢的热加工性^[33-37]。Guo 等^[38]对 EH420 船用钢进行 Ce 处理, 发现不规则的 $MgAl_2O_4$ 夹杂物演变为球形 MgO 和 Mg-Ce-O 复合夹杂物, 且生成的 Mg-Ce-O 复合夹杂物能够有效诱导晶体内铁素体 (IGF)。Zhang 等^[39]发现在海上平台钢中添加 Ce 可以细化晶粒, 降低晶界能, 促进 α -FeOOH 和 Fe_3O_4 保护相的形成, 提高锈层的致密性以及点蚀电位, 降低腐蚀速度。Yu 等^[40]在 EH36 钢中加入稀土 Ce 改性有害夹杂物, 研究发现, 在钢中加入稀土元素可有效将 Al_2O_3 、MnS 和 $Al_2O_3 - MnS$ 夹杂物转化为 Ce-S(-O)、Ce-As(-O) 和 Ce-S-As(-O) 双层结构特征复合稀土夹杂物, 降低 As 浓度, 使富集在钢液中的 As 包覆于稀土夹杂物外围, 不规则的大尺寸夹杂物尺寸减小且长

宽比趋近于 1, 夹杂物的球化使得材料的性能提高, 改性后夹杂物形貌如图 4 所示。

1. 1. 5 石油套管钢的冶炼

在 C110 石油套管钢的冶炼中, Jiang 等^[41]发现添加稀土 Ce 后极大程度避免了双相夹杂物的生成, 钢中 Ca-Al-O 夹杂物的改性顺序为 $CaO \cdot Al_2O_3 \rightarrow Ce_2O_3 \rightarrow Ce_2O_3 / Ce_2O_2S$, 且最终夹杂物的稳定性取决于 Ce 的含量。

1. 2 稀土 La 对钢中夹杂物组成和形貌的影响

La 在地壳中的丰度仅次于 Ce, 且化学性质更加活泼。已有研究发现, 稀土 La 可显著改善钢中夹杂物形貌和尺寸, 改性后夹杂物分布也较弥散^[42]。含 La 化合物也可为钢液的非均匀形核提供有利条件^[43]。

1. 2. 1 非定向电工钢冶炼

在非定向电工钢的冶炼中, 夹杂物主要是 $MgO \cdot Al_2O_3 - CaS$ 和 $(Mg, Mn, Ca)S$ 。FAN 等^[44]发现添加稀土 La 明显细化柱状晶体, AlN 由块状转变为球

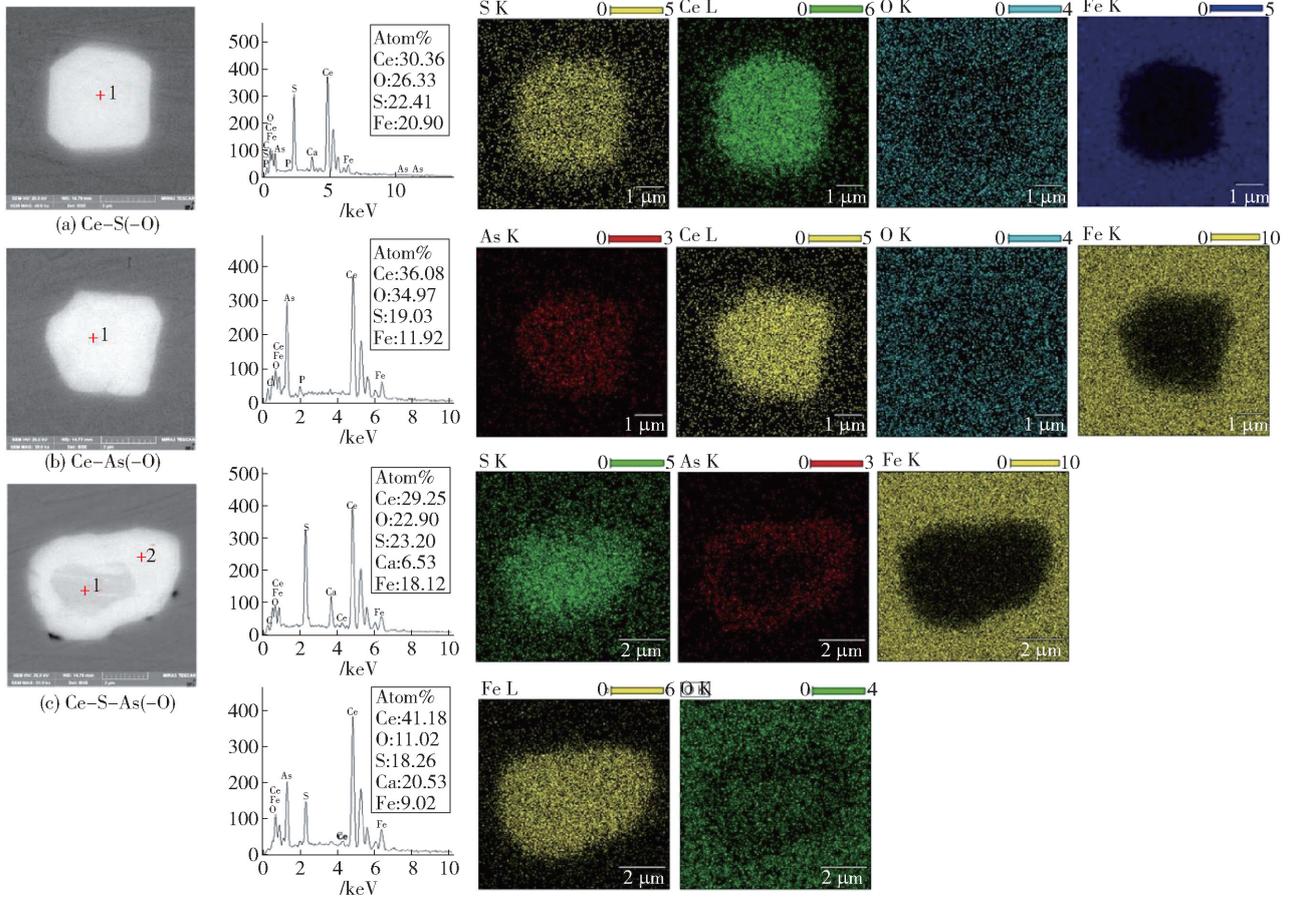


图 4 EH36 钢中典型夹杂物形貌^[40]

Fig. 4 Morphology of typical inclusions in EH36 steel^[40]

形,热轧板中心的带状结构也得到显著改善。Ren 等^[45-46]发现经过 La 处理的夹杂物改性路径为 $Al_2O_3 \rightarrow LaAl_{11}O_{18} \rightarrow LaAlO_3 \rightarrow La_2O_2S \rightarrow LaS_x$,且钢中的 MnS 沉淀相显著减少。

1.2.2 高碳硬线钢冶炼

在高碳硬线钢冶炼的拉拔过程中, Al_2O_3 夹杂物会直接影响钢的性能。Ning 等^[47]研究发现 La 主要与钢液中的 O 和 S 结合,形成的稀土夹杂物包覆 Al_2O_3 ,阻碍了 Al_2O_3 夹杂物的聚集和生长,通过试验与计算得出 La 的添加量为 0.063% 时对 Al_2O_3 夹杂物的细化 and 均匀化效果最佳,夹杂物改性形貌如图 5 所示。

1.2.3 齿轮钢冶炼

在齿轮钢的冶炼中, TiN 夹杂物尺寸和分布直接影响钢的力学和服役性能^[48],汤等^[49]发现添加稀土后, $LaAlO_3$ 优先析出,抑制了 Al_2O_3 的核心作用,从而优化 TiN 的形核,形成尺寸小且分布均匀的

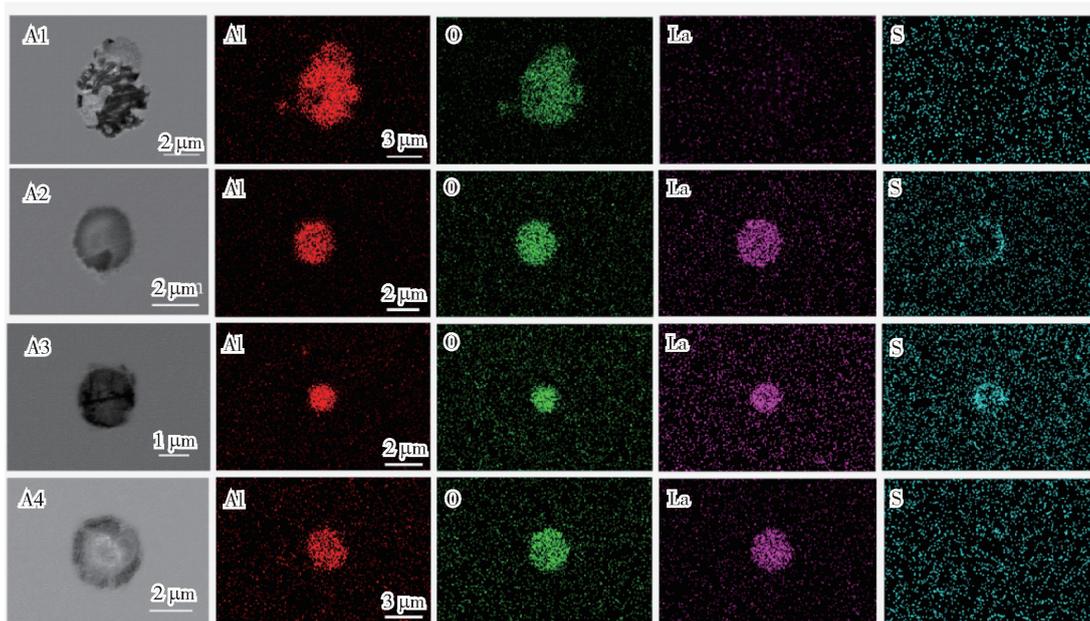
$LaAlO_3-TiN$ 复合相夹杂物,因此控制 TiN 夹杂物的形貌、尺寸分布是提升 20CrMnTi 齿轮钢性能的有效途径,与 Wang 等^[50]、何等^[51]研究结果一致。

1.3 稀土 Y 对钢中夹杂物和组织的影响

Y 是最早发现的稀土元素, Y 在钢中形成的夹杂物密度低,易上浮排除。稀土 Y 的原子半径比 Ce 和 La 的原子半径小,固溶强化效果更好,部分含 Y 的稀土化合物可作为异性形核核心,从而促进组织细化^[52-55]。

1.3.1 高碳轴承钢冶炼

在高碳轴承钢的冶炼中, Xu 等^[56]发现稀土 Y 的添加可球化渗碳体,增强第二相强化作用,减少应力集中,同时抑制网状渗碳体的形成,减少对晶界的危害。尤其处于淬火和回火状态下, Y 的脱氧、脱硫能力使夹杂物总量降低 30% ~ 50%,尤其对 D 类(球状氧化物)和 Ds 类(单颗粒球状)夹杂物形貌及尺寸改善显著。研究还发现稀土 Y 与钢中的氧、硫等



A1—未添加稀土 A2—0.024% La A3—0.063% La A4—0.096% La

图 5 夹杂物 SEM/EDS^[47]
Fig. 5 SEM/EDS of inclusions^[47]

元素形成高熔点化合物纳米颗粒(如 Y_2O_3 、 Y_2S_3)，这些纳米级颗粒可钉扎晶界，阻碍奥氏体晶粒在高温加热时粗化，使最终组织晶粒度降低 1~2 级；稀土 Y 通过促进过冷奥氏体的形核率，使珠光体团尺寸减小，片层间距缩短(可细化至 $<0.1 \mu m$)，提升组织的均匀性。

1.3.2 高碳硬线钢冶炼

高碳硬线钢的冶炼中，Wang 等^[57-58]通过稀土 Y 球化细化不规则的 Al_2O_3 夹杂物，不含 Y 的原始钢中夹杂物主要是 Al_2O_3 ，其形貌特征为不规则且有棱角。加入 0.0079% Y 后，钢中的 Al_2O_3 夹杂物改性为 Al_2O_3 包裹 Y_2S_3 的复合夹杂物和 Al_2O_3 包裹 $YAlO_3$ 的复合夹杂物，此类夹杂物有球化迹象，但是形状仍不规则，原因可能是稀土含量过少。当 Y 添加量为 0.014% 时，钢中夹杂物为 Y_2S_3 、 Y_2O_2S 和 $YAlO_3$ 的复合夹杂物，形状多为球形或椭球形。随着 Y 的加入，3~5 μm 夹杂物的数量密度显著降低，1~3 μm 夹杂物的数量密度显著增加，夹杂物的尺寸分布总体上呈正态分布。添加 Y 后，钢中夹杂物尺寸明显减小。未加入 Y 时，原始钢中夹杂物界面间距多分布在 10~100 μm ，添加 Y 后，钢中夹杂物界面间距显著增大，分布在 100~500 μm 范围内，表明加入 Y 可逐渐分散钢液中的 Al_2O_3 夹杂物。其改

性途径为： $Al_2O_3 \rightarrow Y_2S_3 + YAlO_3 + Al_2O_3 \rightarrow Y_2S_3 + YAlO_3 + Y_2O_2S + YAlO_3 + Al_2O_3 \rightarrow Y_2S_3 + Y_2O_2S$ 。

1.4 小结

Ce、La、Y 3 种元素是目前 RE 改性有害夹杂物最常用的稀土元素，不同钢种采取不同添加量稀土改性，改性情况如表 1 所示。大量研究发现，冶炼过程中加入适量的稀土元素会与钢液中的 O、S 等元素迅速结合生成稀土氧化物、稀土硫化物和稀土氧硫化物。这些稀土夹杂物形状较规则、尺寸较小且呈弥散分布，对钢基体连续性影响较小，降低了夹杂物作为裂纹源引发钢材断裂的概率^[59-63]。加入稀土后，夹杂物主要演化路径为： $M \rightarrow M + RE - Al - O \rightarrow RE - Al - O + RE_2O_2S \rightarrow RE_2O_2S + RE - S / RE_2O_2S + RE - O$ ，其中 M 代表稀土加入前的夹杂物，RE 代表稀土元素^[64-66]。

2 RE 复合处理改性夹杂物

2.1 不同稀土元素的复合添加

除单一稀土元素的添加改性钢中或合金中的夹杂物，稀土复合添加改性夹杂物逐渐成熟，在反应机理和经济性方面相较于 RE 元素单质添加改性逐步优化，对稀土复合添加进行了大量的研究，包括不同稀土元素的复合添加以及稀土元素和非稀土元素的

表 1 不同钢种采取不同添加量稀土改性情况

Table 1 Different steel grades adopt different dosage rare earth modifications

钢种类型	稀土 Ce 添加量/ wt%	稀土 La 添加量/ wt%	稀土 Y 添加量/ wt%	作用机理
奥氏体不锈钢	0.02 ~ 0.15	0.02 ~ 0.15	0.05 ~ 0.20	细化晶粒, 提高耐腐蚀性, 改善热加工性能
马氏体不锈钢	0.05 ~ 0.20	0.05 ~ 0.12	0.10 ~ 0.30	提高硬度, 改善耐磨性, 细化原始奥氏体晶粒
低合金高强度钢	0.01 ~ 0.08	0.01 ~ 0.08	0.02 ~ 0.10	净化钢液, 改善韧性, 提高低温冲击性能
耐热钢	0.10 ~ 0.30	0.10 ~ 0.25	0.05 ~ 0.20	形成稳定稀土氧化物, 提高高温抗氧化性
电工钢	0.03 ~ 0.10	0.03 ~ 0.10	0.03 ~ 0.10	降低铁损, 提高磁感
弹簧钢	0.05 ~ 0.15	0.05 ~ 0.15	0.06 ~ 0.10	提高疲劳寿命
轴承钢	0.02 ~ 0.10	0.02 ~ 0.10	0.02 ~ 0.10	减少氧化物夹杂, 延长疲劳寿命
管线钢	0.005 ~ 0.03	0.005 ~ 0.03	0.01 ~ 0.05	抗 HIC 性能提升

复合添加^[67-70]。

Li 等^[71]通过对比添加工业混合稀土和纯化后混合稀土 (La、Ce) 后钢中夹杂物的形貌尺寸, 发现 $T[O]_i$ (钢中全氧含量) 直接影响稀土氧化物夹杂物的平均尺寸, 加入稀土可消除 50% 以上尺寸大于 5 μm 的夹杂物, 添加纯净混合稀土的钢中夹杂物数量明显减少, 并且稀土氧硫化物和稀土硫化物夹杂物与钢基体之间界面相容性较好, 其力学性能与钢基体更接近。

罗钢等^[72]研究发现 La-Ce 稀土处理前, 钢液中夹杂物主要是 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 复合夹杂物, La-Ce 稀土处理对小尺寸 ($D \leq 5 \mu\text{m}$) 夹杂物的改性作用较为明显, 小尺寸夹杂物改性为 (La-Ce-S) 和 (La-Ce-Al-S-O) 稀土类夹杂物, MnS 夹杂物形貌趋近于球形, 横向冲击功提高 20%。

Zhong 等^[73]发现稀土元素 Er、Pr 的混合添加可以显著影响 Al-Zn-Mg-Cu 合金的微观结构和析出行为。未添加稀土元素的合金基体中存在大量粗大残余相颗粒, 而添加稀土元素后, 残余相数量减少, 低角晶界 (LAGBs) 比例增加, 钉扎效应提升, 耐腐蚀性显著增强。

黄嘉鹏等^[74]发现复合稀土元素的添加可以改变氧化机制, 添加不同稀土元素时其反应速率也不同, 合金沿晶界的内氧化反应加剧, 抑制 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 向 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的转变, 有利于提高合金氧化膜的抗剥落性能。

刘锦文等^[75]发现, Ce-La 处理后的耐蚀钢中夹杂物主要为 Ce-La-O(-S)、Ce-La-O(-S) +

CaS、Ce-La-P-As 和 TiN 类型, 演变顺序 $\text{In}_{\text{liq}}(\text{Ca-Al-O}) \rightarrow \text{CaS} + \text{In}_{\text{liq}} \rightarrow \text{CaS} + \text{CaO} + \text{In}_{\text{liq}} \rightarrow \text{CaS} + \text{CaO} + \text{REAlO}_3 + \text{In}_{\text{liq}} \rightarrow \text{CaS} + \text{CaO} + \text{REAlO}_3 \rightarrow \text{CaS} + \text{CaO} + \text{REAlO}_3 + \text{RE}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaS} + \text{CaO} + \text{RE}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaS} + \text{RE}_2\text{O}_3$ 。复合稀土元素处理夹杂物生成路径与单一稀土元素处理结果基本一致, Geng 等^[76]、Liu 等^[77]的研究印证了这一观点。

2.2 稀土元素和非稀土元素的复合添加

添加稀土元素和非稀土元素进行夹杂物改性的有效性与其添加顺序密切相关, 适当加入稀土元素可获得细小、规则、分布均匀的夹杂物。但在改性机理方面, 添加稀土元素和非稀土元素对夹杂物改性的影响与单独添加稀土元素对夹杂物起到的效果有明显差异化^[73,78]。

Li 等^[79]发现, RE-Mg 混合处理热作模具钢形成的 $(\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S-CeS})$ 复合夹杂物由 MgO 附着或包裹, MgO 通过吸附或包裹高密度的 Ce 复合夹杂物, 形成低密度复合体 (整体密度 < 钢液密度), 促进上浮。此外, 热力学计算表明稀土夹杂物的形成趋势与 Mg 的添加有关, 随着钢中 Mg 含量的增加, 夹杂物的稳定区域为 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 稳定区 $\rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3$ 稳定区 $\rightarrow \text{CeS}$ 稳定区, 实现深度脱硫。Hao 等^[80]通过 Mg 预处理和 Ce 添加分别使 O 和 S 含量降低至 0.0004% 和 0.0012%。大尺寸 Al_2O_3 和细长的 MnS 随着 Mg 含量增加到 0.0079%, 夹杂物演变过程为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MgO}, \text{MnS} \rightarrow \text{MgS}$ 。将 Ce 添加量增加到约 0.015% 后, 夹杂物演变过程为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CeAlO}_3 \rightarrow \text{Ce-O-S}, \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MgO}$ 和

MnS→Ce-O-S。Mg 预处理和 Ce 添加显著提高了钢液的清洁度。

Geng 等^[81]向铝镇静钢中添加 Ce 后,典型夹杂物从钙铝酸盐夹杂物转变为(Ca-Ce-S-O)+(Ce-Al-Ca-O)复合夹杂物,随后经过 Ca 处理,钢中典型夹杂物的类型和形态没有发生变化。Zheng 等^[82]发现钙预处理可以将不规则和聚集的 MgO-Al₂O₃ 尖晶石夹杂物转化为球形的 CaO-MgO-Al₂O₃ 夹杂物,平均直径显著降低。此外,钙预处理还可以使稀土夹杂物呈现近球形分布,减少夹杂物的数量和尺寸。这一理论在 Zhang 等^[83]、Liu 等^[84]、Wang 等^[85]的研究中得到很好的验证。因此,夹杂物改性机理与元素添加顺序呈关联性。

Xie 等^[86]通过对比 RE-Ca 处理、RE-Ti 处理和仅通过 RE 处理钢中夹杂物改性情况发现,RE-Ca 处理钢中夹杂物平均尺寸大于仅 RE 处理钢中夹杂物,RE-Ti 处理的钢中夹杂物平均尺寸与仅 RE 处理钢中夹杂物平均尺寸相似。RE-Ca 处理钢中夹杂物纵横比最小,其次是 RE-Ti 处理和 RE 处理后的值。

Liu 等^[87]在 Al-Zn-Mg-Cu 合金中加入 Sc 和 Zr 会导致细小和分散的 Al₂O₃(Sc,Zr) 沉淀相颗粒,

可能是由于钉接位错和亚晶界,可显著提高合金的力学性能和耐晶间腐蚀性能。

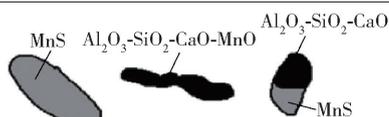
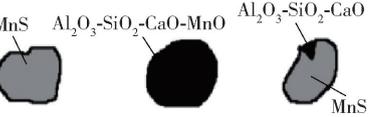
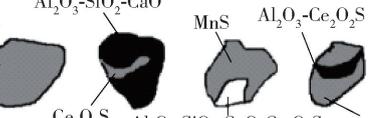
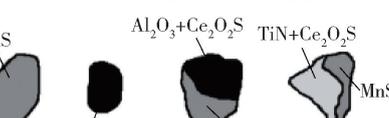
2.3 稀土元素配合热处理工艺改性夹杂物

通过合适的热处理工艺,钢的力学性能得到显著提升,而稀土元素的加入改善了内部微观结构,与钢液中的其他元素反应生成的化合物可以作为非均匀形核的质点,细化组织,形成细小弥散的第二相,提高了材料均匀变形能力和强度,降低了屈强比,极大改善加工性能^[88,89]。

任磊等^[90]在冶炼 U75V 重轨钢时加入了适量的稀土 Ce 并配合热处理,结果发现,单一热处理后,MnS、Al₂O₃-SiO₂-CaO-MnO 复合夹杂物和 MnS 半包裹 Al₂O₃-SiO₂-CaO 的复合夹杂物分别由不规则状变为球状,随后进行 Ce 处理后钢中出现含 Ce 的复合夹杂物、MnS 包裹 Al₂O₃-SiO₂-CaS-Ce₂O₂S 的复合夹杂物和 MnS 包裹 Al₂O₃+Ce₂S 的复合夹杂物,形状多为球形。经过稀土处理和热处理的实验钢中出现了含 TiN 的夹杂物,夹杂物形态和尺寸改善明显,显著降低了夹杂物长宽比,夹杂物独立弥散地分布在钢液中,对钢结构的连续性影响较小,有利于改善钢材的性能。不同工艺下 U75V 钢中夹杂物的形貌、成分和尺寸见表 2。

表 2 不同工艺下 U75V 钢中夹杂物的形貌、成分和尺寸^[90]

Table 2 Morphology, composition and size of inclusions in U75V steel under different processes^[90]

工艺	夹杂物形貌及成分	夹杂物平均长宽比	夹杂物平均尺寸/μm
原始钢		3.3	4.5
单一退火处理		1.3	3.4
单一稀土 Ce 处理		1.4	4.1
稀土 Ce 处理+退火处理		1.4	3.1

王汝杰等^[91]以稀土改性 Si-Mn-B 系贝氏体-马氏体复相耐磨钢为对象,利用正交试验研究了不

同淬火温度、淬火保温时间、回火温度、回火时间对材料强度、冲击功的影响,试验结果得出,经过 900 °C ×

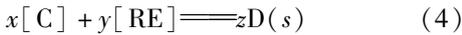
1.5 h 油淬 + 300 °C × 3 h 回火处理,材料展现出良好的强度与韧性协同优化,以确定最佳热处理工艺。

3 稀土改性夹杂物热力学分析

热力学计算可以预测在特定条件下稀土夹杂物的形成顺序和存在形式,优化反应条件,确定稀土元素的最佳添加量,控制硫化物为主的夹杂形态,实现对特定夹杂物的改质效果。热力学计算对于理解和控制稀土元素在钢中的行为、优化夹杂物的形态和分布、提高材料性能以及为实际生产提供科学依据均起到了至关重要的作用^[92]。夹杂物的热力学计算目前一般采用传统吉布斯自由能计算和热力学计算软件。

3.1 稀土改性夹杂物热力学计算

在 1 873 K 时常规夹杂改性的传统计算表明,稀土与钢中元素反应,可根据钢中不同稀土含量时钢中夹杂物生成情况得出反应方程式(4)和自由能(式(5)~(8))^[93]。



$$\lg f_i = \sum_{j=1}^n e_i^j w[j] \quad (5)$$

$$e_{i(T)}^j = \left(\frac{2538}{T} - 0.355 \right) e_{i(1873)}^j \quad (6)$$

$$a_i = f_i w[i] \quad (7)$$

$$\Delta G = \Delta G^\theta + RT \ln K \quad (8)$$

式中:[C]为钢液中溶解的杂质元素;[RE]为钢液中溶解的稀土元素;D为固相夹杂物; $e_{i(T)}^j$ 为时T(K)温度时元素j对i的相互作用系数; f_i 为元素i的活度系数; e_i^j 为1600 °C时元素j对i的相互作用系数; $w[i]$ 为元素i的质量百分数; a_i 为元素i的活度,纯物质的活度积取为1;R为热力学常数,取8.314 (J·mol⁻¹·K⁻¹);K为生成物活度积和反应物活度积的比值。

稀土元素加入钢中后,通过比较生成产物的吉布斯自由能,分析钢中氧化物和硫化物生成的条件与顺序(设定钢液中稀土的量为1 mol,且各元素与稀土元素作用的概率相等)^[94]。形成的稀土夹杂物吉布斯自由能如表3所示。

3.2 稀土改性夹杂物生成情况

热力学软件被广泛用于计算和分析不同夹杂物的平衡状态。利用 FactSage 软件计算不同夹杂物的平衡状态,能直观观测夹杂物在钢液中的析出

状态^[102]。

表3 稀土夹杂物的基本热力学数据(1 873 K)^[57, 95-101]

Table 3 Basic thermodynamic data of rare earth inclusions (1 873 K)^[57, 95-101]

反应式	$\Delta G^\theta / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$
$[\text{Ce}] + 3/2[\text{O}] = 1/2\text{Ce}_2\text{O}_3(\text{s})$	-715 560 + 180T
$[\text{Ce}] + [\text{S}] = \text{CeS}(\text{s})$	-422 100 + 120.38T
$[\text{Ce}] + 3/2[\text{S}] = 1/2\text{Ce}_2\text{S}_3(\text{s})$	-536 420 + 163.86T
$[\text{Ce}] + 4/3[\text{S}] = 1/3\text{Ce}_3\text{S}_4(\text{s})$	-497 670 + 146.37T
$[\text{Ce}] + [\text{O}] + 1/2[\text{S}] = 1/2\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}(\text{s})$	-675 700 + 165.57T
$[\text{Ce}] + [\text{Al}] + 3[\text{O}] = \text{CeAlO}_3(\text{s})$	-1 366 460 + 364T
$[\text{La}] + [\text{S}] = \text{LaS}$	-445 180 + 141.57T
$[\text{La}] + 3/2[\text{S}] = 1/2\text{La}_2\text{S}_3$	-600 495 + 212.57T
$[\text{La}] + 4/3[\text{S}] = 1/3\text{La}_3\text{S}_4$	-579 460 + 203.27T
$[\text{La}] + [\text{O}] + 1/2[\text{S}] = \text{La}_2\text{O}_2\text{S}$	-712 910 + 175.57T
$[\text{La}] + 3/2[\text{O}] = 1/2\text{La}_2\text{O}_3$	-755 760 + 189.75T
$[\text{La}] + [\text{Al}] + 3[\text{O}] = \text{LaAlO}_3$	-801 616 + 28.90T
$2[\text{Y}] + 3[\text{O}] = \text{Y}_2\text{O}_3(\text{s})$	-1792 600 + 658.07T
$2[\text{Y}] + 2[\text{O}] + [\text{S}] = \text{Y}_2\text{O}_2\text{S}(\text{s})$	-152 100 + 536.07T
$2[\text{Y}] + 3[\text{S}] = \text{Y}_2\text{S}_3(\text{s})$	-1 171 000 + 441.07T
$[\text{Y}] + [\text{S}] = \text{YS}(\text{s})$	-321 080 + 91.07T
$2[\text{Y}] + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) = \text{Y}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2[\text{Al}]$	-587 482 + 270.28T

通过热力学软件的计算可预测夹杂物在固定稀土添加量组分下随温度改变的化学变化过程,夹杂物类型和析出顺序的描述更为直观。图6显示了经Ce处理的U75V钢液中夹杂物的演变,不含Ce的夹杂物主要为Al₂O₃-SiO₂-MgO和MnS;当Ce含量为52 ppm时,1600 °C时形成大量分散的Ce₂O₂S;Ce₂O₂S在钢液冷却过程中充当非均相成核的核心,有利于MnS在钢液表面析出,避免形成长条纹MnS;当Ce含量为139 ppm时,Ce在高温下开始形成;在冷却过程中,CeS首先在液相温度附近转化为Ce₃S₄,最后转化为Ce₂S₃;随着Ce含量进一步增加171 ppm,Ce₂O₂S含量变化不大,Ce₂S₃含量逐渐增加,MnS析出物的数量逐渐减少;当Ce含量为256 ppm和340 ppm时,MnS完全没有析出,凝固Ce的稳定硫化物相由单一的Ce₂S₃变为Ce₂S₃、Ce₃S₄、CeS和Ce₃S₄。

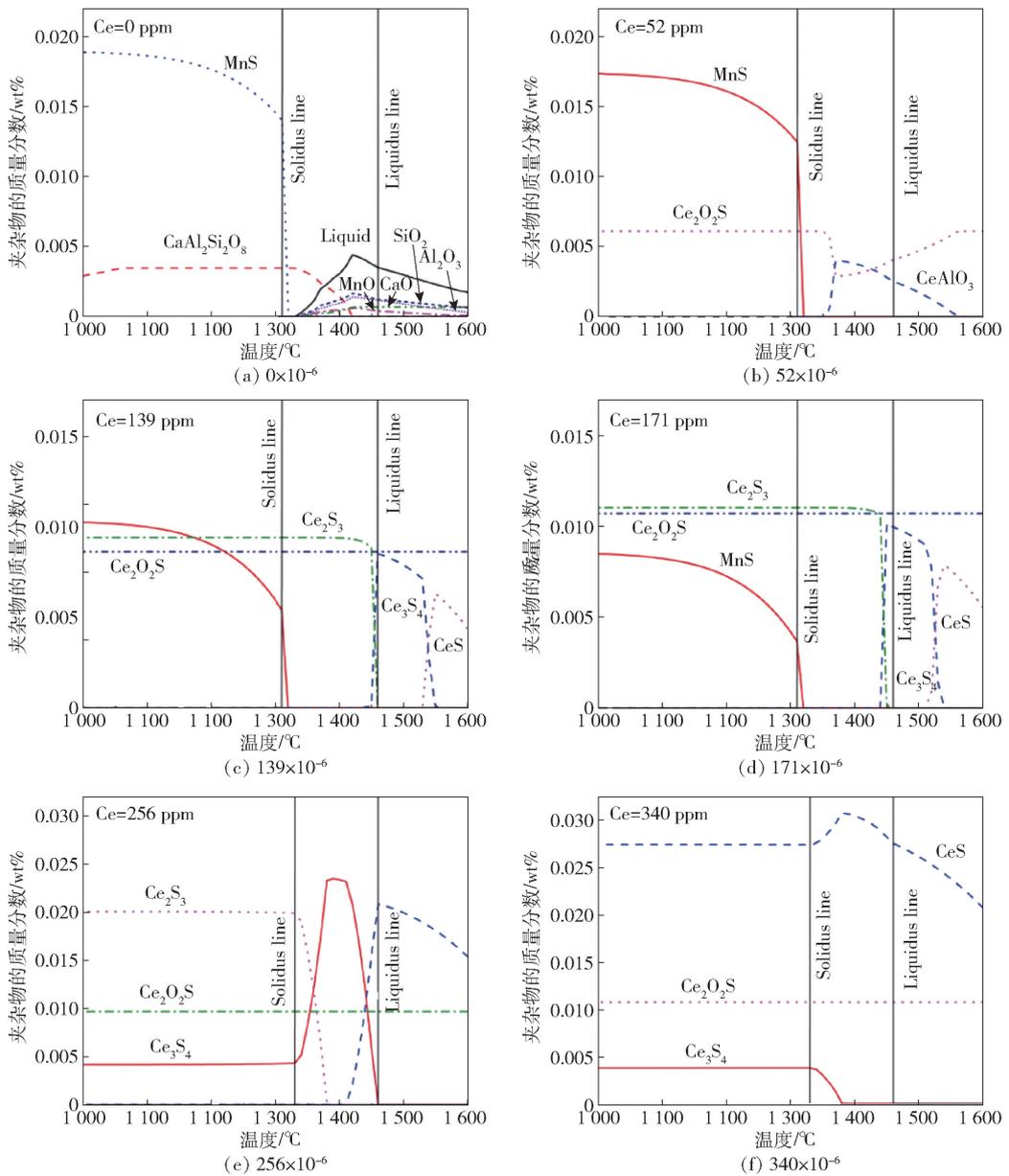


图 6 不同 Ce 含量的凝固过程中夹杂物的演变^[27]

Fig. 6 Evolution of inclusions during solidification with different Ce contents^[27]

在分析相平衡体系中,由于夹杂物成分的析出处于动态过程,而非静态平衡,所以热力学软件计算检出值与实际成分有所偏差。图 7 显示了钢-渣反应后钢中的 La 含量。钢水中 La 含量随着炉渣中 La₂O₃ 的增加而增加,如图 7(a) 所示。试验检测到的总 La 含量低于 FactSage 计算的溶解 La 含量。在炉渣中 La₂O₃ 的含量为 10%,钢中的溶解度和总 La 含量分别为 4.8 ppm 和 4.3 ppm。图 7(b) 显示了钢与渣中 La₂O₃ 含量为 2% 时反应后钢中 La₂O₃ 含量。

使用热力学计算,钢中 T. Al(全铝含量)对钢中溶解的 La 含量有很大影响。在钢中 T. Al 为 0.03 和 0.62% 的条件下,溶解的 La 含量分别为 3.4 ppm 和 14.0 ppm。由以上数据可用来预测夹杂物在固定温度下钢液成分随稀土添加量变化而改变,直观地检测到夹杂物含量以及类型的变化。

此外,在许多研究中,热力学相图可表示 2 种或 2 种以上的元素对钢中夹杂物的影响,如图 8 所示,图中可以看到 4 个不同的稳定区域,分析了钢中氧

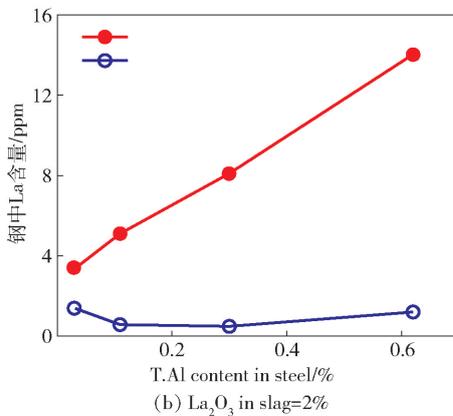
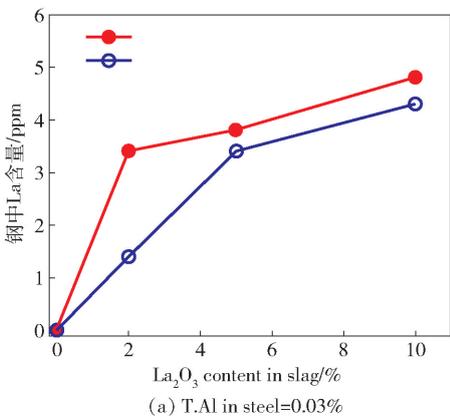


图7 1873 K 钢渣反应后钢中的 La 含量^[103]

Fig. 7 La content in steel after reaction of 1873 K steel slag^[103]

含量对这4个稳定区域的影响,表明了当钢中Ti、Al元素含量不同时,最终生成的夹杂物类型不同。

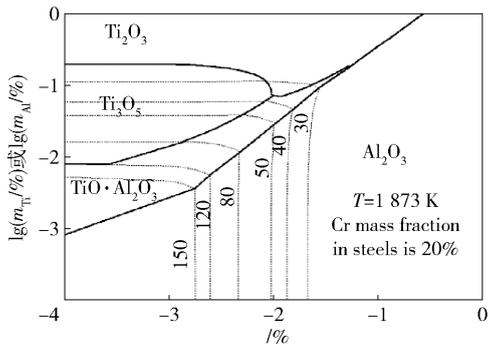


图8 1873 K 钢中 Al-Ti 热力学平衡曲线^[104]

Fig. 8 Thermodynamic equilibrium curve of Al-Ti in 1873 K steel^[104]

如图9所示,在处理过程中,向钢中加入Ce后1 min 形成Ce₂O₂S夹杂物。随着时间的推移,夹杂物的平均成分逐渐转变为CeAlO₃,由此可直观观察到多种元素含量对夹杂物生成的影响。同时,研究多种元素在一定温度下对夹杂物的影响,在黄宇等^[105]、Wang等^[106]、刘洁等^[25]的研究中得到了良好的例证。

4 稀土改性夹杂物动力学分析

稀土元素作为钢液中的重要组分添加在钢中,不仅可改善钢液的凝固组织,提高钢的强度和塑性,而且能够细化晶粒,改善钢的韧性。但是目前对于稀土在钢中的作用机理仍不清楚。基于动力学,从夹杂物的长大、形核以及夹杂物聚集等方面概述稀土改性后夹杂物反应机理。

4.1 夹杂物形核、长大

夹杂物的形核和长大是动力学研究中的重要部分,在钢凝固、冷却和再加热过程中,非金属夹杂物的演变行为和成分转变机理研究不断深入,这为钢铁材料最终产品中有害夹杂物的控制提供了新思路。

在经典形核理论的基础上,夹杂物的形核过程可通过计算单体的扩散系数,并采用氧的活度来计算体系的过饱和度来预测,形核过程还涉及颗粒扩散长大和碰撞长大理论^[107]。在钢液脱氧过程中,固体夹杂物的形核和长大现象受到原子的扩散、奥斯特瓦尔德熟化效应和布朗运动的共同控制。Joo Hyun等^[3]研究发现小尺寸颗粒的生长主要由上述机制控制,而当颗粒直径超过1 μm时,生长过程主要由颗粒碰撞和团聚控制。王等^[108]发现在凝固过程中,氧化物形核及长大的限制性环节与夹杂物的尺寸有很大的关系。小尺寸夹杂物以形核为限制性环节;大尺寸夹杂物以元素扩散为限制性环节。郑等^[109]通过Ti-Mg复合脱氧,可以有效地控制钢中夹杂物的扩散与碰撞长大趋势,从而细化夹杂物。镁的脱氧能力强,形核临界尺寸小、形核数量多,以及钢液中镁、铝和钛复合脱氧的高熔点产物的特性,对夹杂物的形核和长大有重要影响。Hao等^[110]通过混合稀土调控钢中MnS夹杂物,发现夹杂物的形核长大与冷却速率呈线性相关,冷却速率越小,MnS夹杂物的生长速率越大,最终熟化后尺寸也越大,通过混合稀土改性后,大尺寸MnS夹杂物形貌显著改善。

通过添加稀土以改善钢性能研究不断深入,对

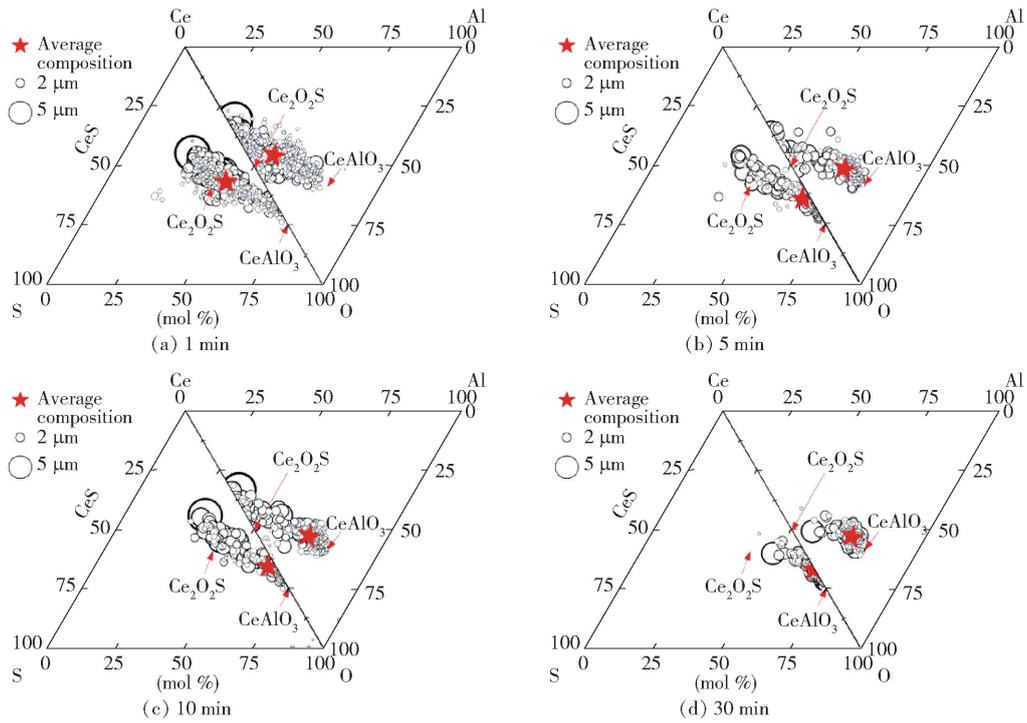


图9 钕处理后钢中夹杂物的大小和组成的变化^[61]

Fig. 9 Changes in the size and composition of inclusions in the steel after cerium treatment^[61]

形成机理的探索也日益趋于成熟。关于稀土夹杂的非均质成核作用,通过点阵错配度计算表明,当初生相为 δ -Fe时,稀土硫化物(如CeS、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$)可作为 δ 相异质形核的有效基底,显著细化晶粒尺寸,稀土氧化物次之。但对于初生相为 γ 相的高碳钢和亚共晶铸铁,由于相的点阵结构和点阵参数与 δ 相不同,稀土夹杂物能否成为 γ 相的有效核心仍需要深入研究。

稀土Ce的加入可提高 α 相的形核率,增加 $\gamma \rightarrow \alpha$ 的相变驱动力和 α 的形核质点,从而提高 α 相的形核率。同时,Ce的加入可降低铁素体相变的起始温度点,随着Ce含量的增加铁素体转变的开始温度呈现出波动现象,从而实现晶粒细化。在田等^[111]的研究中,稀土氧化物可成为初生奥氏体的有效核心,而稀土硫化物则不能成为有效核心,这与初生 δ 相的结果恰好相反。

计等^[112]研究表明,微量稀土的添加能够扩大凝固组织中等轴晶区比例、细化晶粒。特别是对于高熔点的稀土夹杂物作为钢液凝固过程中异质形核核心的可能性及效用,已有研究从晶体学角度进行了深入探讨。宋等^[113]使用稀土La处理C-Mn钢,

针状铁素体形核核心尺寸主要集中在 $1 \sim 4 \mu\text{m}$,这些核心主要在液相中形成,而在冷却和凝固过程中形成的数量较少。这表明控制液态钢中 $1 \sim 4 \mu\text{m}$ 稀土夹杂物的数量是获得大量晶内铁素体形核核心的有效手段。在C-Mn钢中加入少量稀土后,钢中夹杂物从MnS+硅铝酸盐夹杂转变为 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S} + \text{LaAlO}_3 + \text{MnS} +$ 硅铝酸盐夹杂,尺寸得到细化,显微组织也发生变化。

牟等^[114]在5CrNiMo钢中加入稀土,形成了一定数量的大尺寸稀土夹杂物。稀土夹杂物首先以高熔点氧化物和硫化物为核心分别独立形核,长成 $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 的夹杂物,由于稀土夹杂物的高吸附性,最终相互吸引合并为 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 的大尺寸稀土夹杂物。稀土夹杂物在钢液温度和冷却及凝固过程中容易碰撞粘成长大,非金属夹杂物能在稀土夹杂物颗粒间析出,上浮并从钢液中去除。

4.2 夹杂物聚集

稀土夹杂物的聚集行为与含稀土钢中频繁出现的喷嘴堵塞问题密切相关,夹杂物的团聚会导致钢水在浇注过程中形成较大的聚合物,从而阻塞喷嘴,严重干扰了稀土在钢中的应用和生产效率^[115]。稀

土夹杂物的团聚行为会影响钢液的洁净度,导致夹杂物的数量和分布不均。尽管适量的稀土能够改善夹杂物的性质,但过量的稀土会导致夹杂物的聚集和增大,从而降低钢的冶金质量,因此夹杂物聚集行为的研究具有重要意义。

夹杂物的聚集是由于夹杂物间的引力作用,包括范德华力、DLVO 表面力、毛细力等。目前许多研究者已验证包裹体之间的毛细力占主导地位,而 DLVO 表面力和范德华力的数量级要小得多,这意味着包裹体之间的长期相互作用主要是毛细力^[116-118]。由 Kralchevsky 等^[119]提出,经 Paunov 等^[120]改进的 K-P 模型是研究液-液界面上粒子间

毛细作用最常用模型。该模型基于粒子周围接触线轮廓的模拟,计算熔体表面颗粒之间的毛细作用力。通过 K-P 模型分析粒子间相互作用力作为颗粒间距和角度的函数,从而实现量化相互作用。

Mu 等^[121]应用修正的 K-P 模型定量评估了 Ar 气和液态铁/钢之间界面处各种夹杂物团聚的毛细力,定量研究了夹杂物密度、夹杂物与钢水之间的接触角以及液态金属的表面张力对毛细管力的影响,发现液态铁/钢基体中的夹杂物毛细力作用引发的团聚行为,如表 4 所示,其毛细力梯度顺序为 $Ce_2O_3 > Al_2O_3 > Ti_2O_3 > MgO > CaO > CaO \cdot 2Al_2O_3 > MgAl_2O_4 > MgO \cdot FeO > Al_2O_3 \cdot FeO > SiO_2 > TiO_2$ 。

表 4 纯铁中夹杂物毛细力的物理参数^[121]

Table 4 Physical parameters of capillary force of inclusions in pure iron^[121]

夹杂物	$\rho_1 = \rho_2 /$ ($kg \cdot m^{-3}$)	$\alpha_1 = \alpha_2$ (deg)	$P_f /$ ($kg \cdot m^{-3}$)	$\gamma_{M(L)} /$ ($J \cdot m^{-2}$)	$\gamma_{M(L)}^* /$ ($J \cdot m^{-2}$)	$\gamma_l /$ ($J \cdot m^{-2}$)	$\gamma_{IM} /$ ($J \cdot m^{-2}$)	毛细力/N
Ce_2O_3	6 900	105	7 000	1. 600 *	1. 600	—	—	3. 7E - 17 ~ 3. 7E - 16
Al_2O_3	3 950	137	7 000	1. 490	1. 600	0. 750	2. 026	2. 2E - 17 ~ 2. 2E - 16
Ti_2O_3	4 490	128	7 000	1. 740	1. 600	0. 584	1. 658	2. 1E - 17 ~ 2. 1E - 16
MgO	3 580	122	7 000	1. 717	1. 600	0. 710	1. 616	1. 1E - 17 ~ 1. 1E - 16
CaO	3 350	121	7 000	1. 660	1. 600	0. 621	1. 474	9. 0E - 18 ~ 9. 0E - 17
$CaO \cdot 2Al_2O_3$	3 617	60. 8	7 000	1. 522	1. 600	0. 599	1. 336	8. 4E - 18 ~ 8. 4E - 17
$MgAl_2O_4$	3 578	110	7 000	1. 600 *	1. 600	0. 550	1. 097	5. 5E - 18 ~ 5. 5E - 17
$MgO \cdot FeO$	3 808	99. 2	7 000	1. 447	1. 600	0. 710	0. 940	2. 2E - 18 ~ 2. 2E - 17
$Al_2O_3 \cdot FeO$	3 224	105	7 000	1. 445	1. 600	0. 750	1. 139	1. 9E - 18 ~ 1. 9E - 17
SiO_2	2 650	106	7 000	1. 720	1. 600	0. 400	0. 873	5. 3E - 19 ~ 5. 3E - 18
TiO_2	4 230	79. 27	7 000	1. 600	1. 600	0. 380	0. 081	9. 3E - 20 ~ 9. 3E - 19

注: * 指默认值。

目前,使用 K-P 模型计算钢中夹杂物的毛细力研究众多,但针对稀土夹杂物毛细力计算研究甚微。Wang 等^[122]采用 K-P 模型预测了作用在不同稀土夹杂物上的毛细力梯度顺序为 $Ce_2O_3 > CeAlO_3 > Al_2O_3$ 。结果表明,稀土夹杂物的聚集主要通过小颗粒相互合并形成大颗粒,这种团聚行为在高温下更为明显。夹杂物的团聚不仅影响其在钢中的分布,并且作用在夹杂物上的相互作用力与其尺寸大小、间距和夹杂物组成有关,还可能导致夹杂物之间的相互作用力增强,从而进一步促进团聚现象的发生,如图 10 所示。

5 结论与展望

RE 元素对钢中的夹杂物有良好的改性作用,对夹杂物的改性能显著改善钢的性能。RE 改性夹杂物引起的夹杂物演化规律及相应的钢性能变化总结如下。

1) 稀土元素的添加可使大尺寸不规则的有害夹杂物改性为小尺寸且规则均匀的稀土夹杂物,明显细化晶粒,使组织均匀化。大量研究表明,单一或复合 RE 改性的夹杂物演化生成规律基本一致,一般沿 $M \rightarrow M + RE - Al - O \rightarrow RE - Al - O + RE_2O_2S \rightarrow$

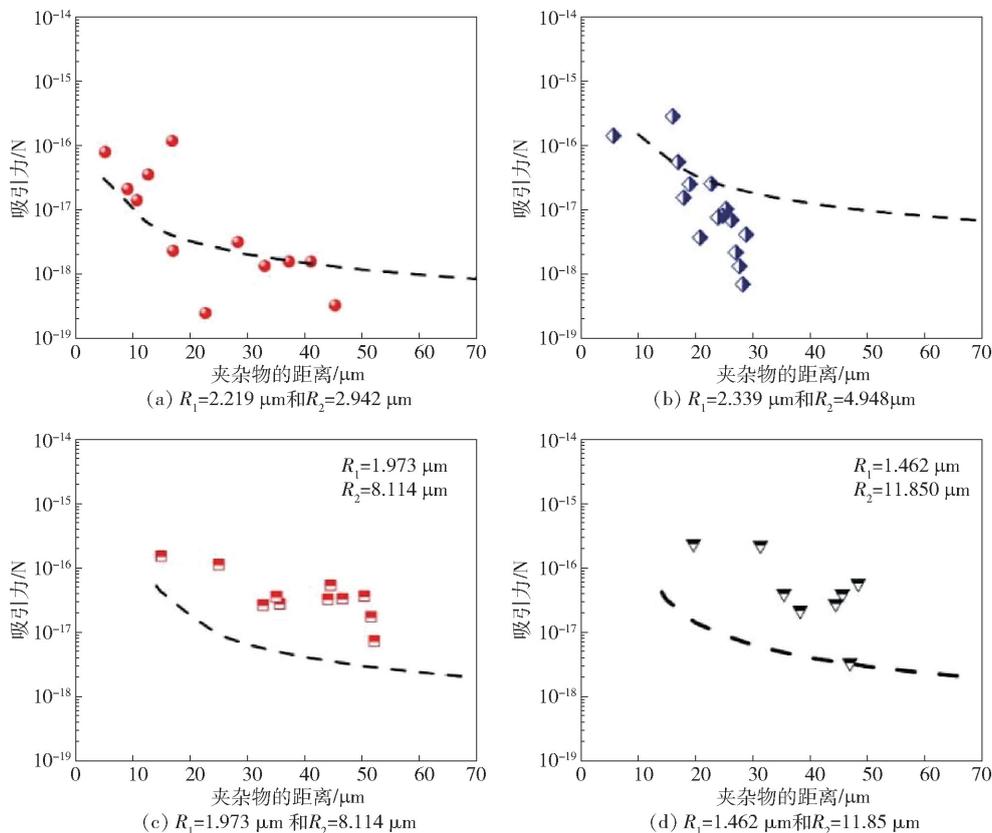


图 10 Ce-Al-O 夹杂物之间的相互作用力随距离和半径的变化而变化^[122]

Fig. 10 Interaction forces between Ce-Al-O inclusions vary with distance and radius^[122]

RE₂O₂S + RE - S/RE₂O₂S - RE - O 路径生成, 随着 RE 不断增加, 最终生成物为 RE₂O₂S + RE - S 或 RE₂O₂S + RE - O, 且钢中夹杂物赋存状态与 O、S、RE 的相对含量呈线性相关。

2) 稀土元素与非稀土元素复合处理的改性效果与二者添加的顺序有关, 稀土元素作前处理或后处理时对钢中非金属夹杂物的改性效果不同; 冶炼中添加稀土元素配合适当热处理工艺能明显改善晶粒组织, 进一步优化稀土夹杂物尺寸和形貌。

3) 稀土夹杂物的热力学计算采用传统吉布斯自由能计算以及热力学计算软件。传统吉布斯自由能的计算主要基于 Wagner 模型; 热力学软件主要能够预测夹杂物在固定稀土添加量组分下随温度改变的演变过程、夹杂物在固定温度下钢液成分随稀土添加量的变化而改变过程、多组元对钢液中夹杂物稳定相组成以及形貌尺寸的耦合作用机制。

4) 稀土夹杂物的动力学分析得出, 添加稀土对钢中夹杂物的形核和长大有显著影响, 稀土夹杂物在钢液温度和冷却及凝固过程中容易碰撞粘合长

大, 上浮并从钢液中去掉, 非金属夹杂物能在稀土夹杂物颗粒间析出。

随着对稀土元素在钢中作用机理研究的不断深入, 稀土改性技术已成为提升钢材性能的重要手段。稀土在钢中的应用应侧重以下几点: ①夹杂物改性剂的作用; ②晶界强化剂的作用; ③耐蚀性提升剂的作用; ④智能化调控的作用。发展方向将围绕上述作用的优化与创新, 例如: 稀土与氧、硫的复合夹杂物形态控制技术、稀土微合金化对晶粒细化的影响机制等在净化钢液和细化组织方面的作用; 稀土元素偏聚于晶界以抑制裂纹扩展的技术在提升强韧性方面的作用; 稀土表面膜形成与钝化技术等改善耐腐蚀性能方面的作用。

利用稀土元素调控钢及合金的性能的研究日益增多, 但实际生产中, 由于冶炼环节变量繁杂且控制困难, 稀土定量研究很难应用到实际生产, 目前研究集中于单一稀土以及简单复合添加, 鲜有解析多元稀土的竞争/协同机制。在未来的研究中, 基于大数据和人工智能的稀土添加量动态调控模型以及在线

成分-性能反馈系统在智能化改性方面的作用、优化 RE 数据库以满足不同钢种需求、RE 改性后的后续热处理耦合效应改进仍需深挖掘。

[参考文献]

- [1] L F Zhang. Atlas of Non-Metallic Inclusions in Steels (I) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2019.
- [2] L F Zhang. Atlas of Non-Metallic Inclusions in Steels (II) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2019.
- [3] Joo Hyun Park, L F Zhang. Kinetic modeling of nonmetallic inclusions behavior in molten steel: a review[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2020, 51(6): 2453 - 2482.
- [4] D Z Li, P Wang, X Q Chen, et al. Low-oxygen rare earth steels[J]. Nature Materials, 2022, 21(10): 1137 - 1143.
- [5] W Qu, Y Hou, H P Ren, et al. Grain refinement of the CrMnFeCoNi high entropy alloy cast ingots by adding lanthanum[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2021, 52(3): 1194 - 1199.
- [6] 富晓阳, 杨吉春, 赵学林. 稀土 Ce 对 T91 耐热钢组织及力学性能的影响[J]. 热加工工艺, 2015, 44(12): 68 - 70.
- [7] Z J Li, J G Wang, R F Yan, et al. Effect of Ce addition on hot deformation behavior and microstructure evolution of AZ80 magnesium alloy[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 16:1339 - 1352.
- [8] H F Liu, J Zuo, Taiki Nakata, et al. Effects of La addition on the microstructure, thermal conductivity and mechanical properties of Mg-3Al-0.3Mn alloys[J]. Materials, 2022, 15(3):1078.
- [9] F Huang, J Li, R Y Zang. Effect of Ce on inclusion, microstructure and mechanical properties of Al-killed high-strength steel[J]. Ironmaking & Steelmaking, 2023, 50(7): 744 - 756.
- [10] H Li, Q Ren, L F Zhang. Effect of cerium addition on non-metallic inclusions in a high-carbon chromium bearing steel[J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2023, 30(11): 2254 - 2266.
- [11] P C Lu, H B Li, H Feng, et al. Improving cleanliness and controlling inclusion characteristics in high-nitrogen stainless bearing steels by optimizing addition order and contents of Mg and Ce [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2022, 53(3): 1920 - 1935.
- [12] N Mao, W S Yang, D H Chen, et al. Effect of lanthanum addition on formation behaviors of inclusions in Q355B weathering steel[J]. Materials (Basel), 2022, 15(22): 7952.
- [13] X J Wang, G Q Li, Y Liu, et al. Cerium addition effect on modification of inclusions, primary carbides and microstructure refinement of H13 die steel[J]. ISIJ International, 2021, 61(6): 1850 - 1859.
- [14] D H Bao, G G Cheng, Y Huang, et al. Effect of rare earth Ce on the solidification structure of Fe-18Cr-0.8Si ferritic stainless steel [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2023, 54(2): 944 - 958.
- [15] H Wang, Y P Bao, M Zhao, et al. Effect of Ce on the cleanliness, microstructure and mechanical properties of high strength low alloy steel Q690E in industrial production process[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2019, 26(11): 1372 - 1384.
- [16] 贾成厂, 张万里, 胡彬涛, 等. 稀土元素对高速钢组织和性能的影响[J]. 粉末冶金技术, 2017, 35(6): 416 - 421.
- [17] H Y Dong, L J Hu, W Liang, et al. Effect of rare earth element Ce on corrosion resistance of 316L stainless steel [J]. Corrosion Science, Protection Technology, 2018, 30: 489 - 495.
- [18] L M Wang, Q Lin, J W Ji, et al. New study concerning development of application of rare earth metals in steels [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 408 - 412:384 - 386.
- [19] 徐志宏 周凤云. 国产重型凿岩钎杆的失效分析[J]. 机械工程材料, 1997, 21(3): 47 - 49.
- [20] 朱洪武, 刘雅政, 周乐育, 等. 22Si2MnCrNi2MoA 钎杆断裂失效分析[J]. 工程科学学报, 2013, 35(5): 613 - 619.
- [21] Y M Yan, Y Z Liu, L Y Zhou, et al. Influence of heat treatment process on microstructure and properties of 23CrNi3Mo steel[J]. 2014, 35:110 - 115.
- [22] K. Tanaka, T. Mura. A theory of fatigue crack initiation at inclusions[J]. Metallurgical Transactions A, 1982, 13(1): 117 - 123.
- [23] Q Y Wang, C Bathias, N. Kawagoishi, et al. Effect of inclusion on subsurface crack initiation and gigacycle fatigue strength[J]. International Journal of Fatigue, 2002, 24(12): 1269 - 1274.
- [24] Ken Gall, Mark F. Horstemeyer, Brett W. et al. On the driving force for fatigue crack formation from inclusions

- and voids in a cast A356 aluminum alloy[J]. International Journal of Fracture, 2001, 108(3): 207–233.
- [25] 刘洁, 徐乐, 史超, 等. 稀土 Ce 对非调质钢中硫化物特征及微观组织的影响[J]. 金属学报, 2022, 58(3): 365–374.
- [26] 黄宇, 成国光, 谢有. 稀土 Ce 对钎具钢中夹杂物的改质机理研究[J]. 金属学报, 2018, 54(9): 1253–1261.
- [27] C Zhuo, R Liu, Z R Zhao, et al. Effect of rare earth cerium content on manganese sulfide in U75V heavy rail steel [J]. Metals. 2022; 12(6):1012.
- [28] S Luo, Z S Shen, Z M Yu, et al. Effect of Ce addition on inclusions and grain structure in gear steel 20CrNiMo[J]. Steel Research International, 2020, 92(3):2000394.
- [29] W S Cheng, B Song, Z B Yang, et al. Effect of rare earth Ce on modifying inclusions in Al–killed X80 pipeline steel[J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2022, 75(11): 2837–2846.
- [30] 高建兵, 常鹏飞, 张彬彬, 等. 铈对新型超级双相不锈钢 2707HD 夹杂物变性的影响[J]. 钢铁, 2018, 53(9): 37–44.
- [31] X Liu, L Wang. Effects of rare earth addition on the inclusions and mechanical properties of 2205 duplex stainless steel[J]. Advanced Materials Research, 2012, 503–504:463–468.
- [32] 杨吉春, 王军, 任磊, 等. 铈对 S32550 双相不锈钢微观组织及冲击性能的影响[J]. 钢铁, 2020, 55(1): 86–92, 100.
- [33] A. Ramadan, A. Y. Shash, I. S. El-Mahallawi, et al. Identification of copper precipitates in scrap based recycled low carbon rebar steel [J]. Materials & Design, 2017, 120:157–169.
- [34] Y Z Zhu, Z Zhu, J P Xu. Grain boundary segregation of minor arsenic and nitrogen at elevated temperatures in a microalloyed steel[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2012, 19(5): 399–403.
- [35] W B Xin, B Song, C G Huang, et al. Effect of arsenic content and quenching temperature on solidification microstructure and arsenic distribution in iron-arsenic alloys [J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. 2015, 22(7): 704.
- [36] H P Wang, B Bai, S L Jiang, et al. An *in situ* study of the formation of rare earth inclusions in arsenic high carbon steels[J]. ISIJ International, 2019, 59(7): 1259–1265.
- [37] W B Xin, B Song, M M Song, et al. Effect of cerium on characteristic of inclusions and grain boundary segregation of arsenic in iron melts [J]. 2015, 86(12): 1430–1438.
- [38] Z H Guo, E K Liu, Q Wang, et al. Effect of Mg–Ce treatment on inclusion characteristics and pitting corrosion behavior in EH420 marine steel[J]. 2023, 13(7): 1244.
- [39] X Y Zhang, R F Dong, B Gao, et al. Effect of trace rare earth elements (Ce) on corrosion resistance of high strength steel used for offshore platform[J]. Materials Research Express, 2023, 10(3): 036514.
- [40] Y H Yu, X M Feng, D Q Luo, et al. Effect of rare earth Ce addition on inclusions in offshore engineering steel containing arsenic [J]. Materials Research Express, 2023, 10(11):116512
- [41] X Y Jiang, G Li, H Y Tang, et al. Modification of inclusions by rare earth elements in a high-strength oil casing steel for improved sulfur resistance[J]. Materials, 2023, 16(2): 675.
- [42] 齐亮, 赵爱民, 赵征志. 稀土镧对 Nb–Ti–Mo 系管线钢组织与性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2012, 33(12): 82–87.
- [43] 任志恒, 任慧平, 金自力, 等. 连续退火工艺对 440 MPa 级含 La 高强 IF 钢组织和性能的影响[J]. 金属热处理. 2020, 45(2): 76–81.
- [44] Fan L F, Rong H Z, He J Z, et al. Effect of rare earth element La on texture and inclusion of non-oriented electrical steel produced by thin slab casting and rolling process [J]. ISIJ International, 2018, 58(12):2348–2353.
- [45] Q Ren, Z Y Hu, L Cheng, et al. Effect of rare earth elements on magnetic properties of non-oriented electrical steels[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2022, 560:169624.
- [46] Q Ren, Z Y Hu, L Cheng, et al. Modification mechanism of lanthanum on alumina inclusions in a nonoriented electrical steel [J]. Steel Research International, 2022, 93(10): 2200212.
- [47] Z S Ning, C R Li, J Wang, et al. Refinement and modification of Al_2O_3 inclusions in high-carbon hard wire steel via rare earth lanthanum [J]. Material, 2023, 16(14): 5070.
- [48] 郝广御, 袁康, 高静, 等. 含钛齿轮钢中 $CaO-Al_2O_3-TiO_x$ + TiN 系夹杂物形成机理[J]. 钢铁, 2020, 55(10): 37–42, 49.

- [49] 汤浩, 刘爽, 刘丽霞, 等. 稀土 La 对 20CrMnTi 齿轮钢中 TiN 夹杂物改质影响研究[J]. 炼钢, 2025, 41(1): 86-94.
- [50] J Wang, J Peng, F Zhang, et al. Effects of Ce-modified TiN inclusions on the fatigue properties of gear steel 20CrMnTi[J]. *Crystal*, 2023, 13(7): 1071.
- [51] 何飞虎, 彭军, 张芳, 等. Al-Ce 合金对铝脱氧钛微合金钢中夹杂物的影响[J]. 钢铁, 2023, 58(3): 61-72.
- [52] 舒瑞熙, 杨忠民, 曹燕光, 等. 稀土钇对 H13 钢组织与性能的影响[J]. 金属热处理, 2023, 48(5): 70-77.
- [53] X F Zhou, X Y Yin, F Fang, et al. Influence of rare earths on eutectic carbides in AISI M2 high speed steel [J]. *Journal of Rare Earths*, 2012, 30(10): 1075-1078.
- [54] 杨乘东. 钇基稀土变质高锰钢工艺及性能研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2009.
- [55] 朱福生, 杨宇鹏, 许瑞高, 等. 重稀土钇对铬系合金白口铁组织及性能的影响[J]. 现代铸铁, 2006(5): 33-36.
- [56] W W Xu, L H Liu, Q Yang, et al. Effect of rare earth Y on microstructure and mechanical properties of high-carbon chromium bearing steel [J]. *Metals*, 2024, 14(4): 372.
- [57] Y Wang, C R Li, L Z Wang, et al. Effect of yttrium treatment on alumina inclusions in high carbon steel[J]. *Journal of Iron and Steel Research International*, 2022, 29(4): 655-664.
- [58] 王奕. 稀土对高碳硬线钢中 B 类非金属夹杂物改性/形的研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2021.
- [59] H Wang, Y P Bao, C Y Duan, et al. Effect of rare earth Ce on deep stamping properties of high-strength interstitial-free steel containing phosphorus [J]. *Materials*, 2020, 13(6): 1473.
- [60] Y G Wang, C J Liu. Effect of cerium and magnesium addition on evolution and particle size of inclusions in Al-killed molten steel[J]. *ISIJ International*, 2022, 62(9): 1852-1861.
- [61] Q Ren, L F Zhang. Effect of cerium content on inclusions in an ultra-low-carbon aluminum-killed steel [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2020, 51(2): 589-600.
- [62] W Gong, Wang C, P F Wang, et al. Effect of La on inclusions and fracture toughness of low-alloy ultra-high-strength 40CrNi2Si2MoVA steel [J]. *Journal of Iron and Steel Research International*, 2021, 28(11): 01.
- [63] W S Cheng, B Song, Z B Yang, et al. Effect of rare earth Ce on modifying inclusions in Al-killed X80 pipeline steel [J]. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2022, 75: 2387-2846.
- [64] X Q Wang, Z W Wu, B Li, et al. Inclusions modification by rare earth in steel and the resulting properties: a review [J]. *Journal of Rare Earths*, 2024, 42(3): 431-445.
- [65] Z Xi, T Sun, H L Xiao, et al. Effects of rare earth elements on inclusions and impact toughness in a weathering steel [J]. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2024, 77(3): 831-841.
- [66] C Y Yang, Y K Luan, D Z Li, et al. Effects of rare earth elements on inclusions and impact toughness of high-carbon chromium bearing steel [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35(7): 1298-1308.
- [67] X T Lian, L Chen, Z W Fan, et al. Effects of modified inclusions and precipitates alloyed by rare earth element on corrosion and impact properties in low alloy steel [J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2022, 35(10): 1719-1730.
- [68] C Liu, Z H Jiang, J B Zhao, et al. Influence of rare earth metals on mechanisms of localised corrosion induced by inclusions in Zr-Ti deoxidised low alloy steel [J]. *Corrosion Science*, 2020, 166: 108463.
- [69] L. A. Smirnov, V. A. Rovnushkin, A. B. Dobuzhskaya, et al. Influence of rare-earth modification on the formation of nonmetallic inclusions in high-carbon steel [J]. *Steel in Translation*, 2016, 46(11): 805-813.
- [70] W Z Wei, K M Wu, X Zhang, et al. *In-situ* characterization of initial marine corrosion induced by rare-earth elements modified inclusions in Zr-Ti deoxidized low-alloy steels [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9(2): 1412-1424.
- [71] D Z Li, P Wang, X Q Chen, et al. Low-oxygen rare earth steels [J]. *Nature Materials*, 2022, 21(10): 1137-1143.
- [72] 罗钢, 隋亚飞, 刘彭, 等. La-Ce 稀土对 Q345D 钢夹杂物和冲击性能的影响[J]. 特殊钢, 2024, 45(3): 33-39.
- [73] H L Zhong, S C Li, Z Q Zhang, et al. Precipitation behavior, mechanical properties, and corrosion resistance of rare earth-modified Al-Zn-Mg-Cu alloys [J]. *Materials Today Communications*, 2022, 31: 103732.

- [74] 黄嘉鹏, 杨斌, 汪航. 稀土(Y,La,Ce)复合添加对Ni-10Cr-5Al合金在1000℃下高温氧化行为的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2016, 36(5): 489-496.
- [75] 刘锦文, 唐海燕, 李根, 等. 稀土对高强耐蚀钢中夹杂物的影响[J]. 钢铁. 2023, 58(5): 70-82, 91.
- [76] R M Geng, J Li, C B Shi, et al. Effect of Ce-La on inclusion evolution in Al-killed high strength steel[J]. Metallurgical Research & Technology, 2020, 117:616.
- [77] C Liu, Reynier I. Revilla, Z Y Liu, et al. Effect of inclusions modified by rare earth elements (Ce, La) on localized marine corrosion in Q460NH weathering steel[J]. Corrosion Science, 2017, 129:82-90.
- [78] X K Cui, B Song, J H Mao. Effect of Al and S on the evolution of inclusion and formation of acicular ferrite in the Mg-RE-Ti-Treated Steel[J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2022, 75(9): 2221-2230.
- [79] X Li, Z H Jiang, X Geng, et al. Effect of rare earth-magnesium alloy on inclusion evolution in industrial production of die steel[J]. 2019, 90(8): 1900103.
- [80] H Feng, P C Lu, H B Li, et al. Effect of Mg pretreatment and Ce addition on cleanliness and inclusion evolution in high-nitrogen stainless bearing steels[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2022, 53(2): 864-876.
- [81] R M Geng, J Li, C B Shi. Evolution of calcium aluminate inclusions by cerium treatment in Al-killed steel during Ruhrstahl-Heraeus refining process[J]. 2020, 91(9): 2000117.
- [82] L C Zheng, Z B Ren, K Chen, et al. The effect of Ca pretreatment on the characteristics of rare-earth nonmetallic inclusions in super-duplex stainless steel[J]. 2024, 95(5): 2300769.
- [83] T S Zhang, Y D Li, C J Liu, et al. Transient behavior and thermodynamics of inclusions in Al-Ti-deoxidized and Ca-treated steel[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2018, 49(6): 3534-3543.
- [84] Y Liu, L F Zhang, Y Zhang, et al. Effect of sulfur in steel on transient evolution of inclusions during calcium treatment[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2018, 49(2): 610-626.
- [85] Y G Wang, C J Liu. Evolution and deformability of inclusions in Al-killed steel with rare earth-alkali metals (Ca or Mg) combined treatment[J]. Journal of Rare Earths, 2023, 41(9): 1459-1466.
- [86] Y M Xie, M M Song, B Wang, et al. Statistical analysis of the inclusions in rare earth-M (M = Ca and Ti) treated steel[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2021, 52(4): 2101-2110.
- [87] L Liu, Y Y Jia, J T Jiang, Bo Zhang, et al. The effect of Cu and Sc on the localized corrosion resistance of Al-Zn-Mg-X alloys[J]. Compounds, 2019, 799(30): 1-14.
- [88] 孙亚肖, 白云, 李向平, 等. AZ61-2%Gd稀土镁合金的热处理工艺优化及其性能研究[J]. 中国铸造装备与技术, 2022, 57(2): 105-107.
- [89] 张举, 胡小东, 赵红阳, 等. AZ系镁合金复合热处理及其强化化机制[J]. 特种铸造及有色合金, 2022, 42(1): 64-68.
- [90] 任磊, 张海南, 曹建强, 等. Ce和退火对U75V钢中MnS夹杂物的影响[J]. 钢铁研究学报, 2021, 33(8): 839-850.
- [91] 王汝杰, 彭世广, 宋仁伯, 等. 稀土改性超高强度耐磨钢的热处理工艺[J]. 材料热处理学报, 2016, 37(8): 125-131.
- [92] 刘延强, 王丽君, 郭俊波, 等. 高铁扣件弹簧钢中含Ce夹杂物生成的热力学分析[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(3): 720-726.
- [93] Y D Li, C J Liu, C L Li, et al. A coupled thermodynamic model for prediction of inclusions precipitation during solidification of heat-resistant steel containing cerium[J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2015, 22(6): 457-463.
- [94] 李文超. 钢中稀土夹杂物生成的热力学规律[J]. 钢铁, 1986(3): 7-12.
- [95] 孟泽, 李光强, 赵一将, 等. La-Ce处理对75Cr1钢夹杂物和耐蚀性影响的工业试验[J]. 钢铁. 2023, 58(6): 110-117, 133.
- [96] 陈璐, 李长荣, 熊星强. 镧对高碳硬线钢中Al₂O₃夹杂物改性的晶体学分析[J]. 钢铁, 2022, 57(1): 74-82.
- [97] Y M Xie, M M Song, H Y Zhu, et al. Study on the formation of inclusions in Ti-La-Mg treated steel[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2024, 55(1): 576-588.
- [98] 李中元, 李长荣. 稀土Ce元素对钢中夹杂物变质的影响[J]. 材料热处理学报, 2018, 39(10): 75-79.
- [99] H Wang, Y P Bao, J G Zhi, et al. Effect of rare earth Ce on the morphology and distribution of Al₂O₃ inclusions in high strength IF steel containing phosphorus during contin-

- uous casting and rolling process [J]. *ISIJ International*, 2021(3): 61.
- [100] R M Geng, J Li, C B Shi, et al. Effect of Ce-La on inclusion evolution in Al-killed high strength steel [J]. *Revue De Metallurgie-cahiers D Informations Techniques*, 2020, 117:616.
- [101] W N Shi, S F Yang, J S Li. Correlation between evolution of inclusions and pitting corrosion in 304 stainless steel with yttrium addition [J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 4830.
- [102] 张一民, 孙彦辉, 白雪峰, 等. 不锈钢中夹杂物三维形貌及其热力学计算 [J]. *工程科学学报*, 2020, 42(S): 14-20.
- [103] Y Luo, M H Wu, W Yang, et al. Effect of the La_2O_3 content in slag on inclusions in Al-killed steels [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2022, 53(4): 2088-2103.
- [104] 张一民, 孙彦辉, 白雪峰, 等. 不锈钢中夹杂物三维形貌及其热力学计算 [J]. *工程科学学报*, 2020, 42(S1): 14-20.
- [105] 成国光 黄宇, 谢有. 稀土 Ce 对钎具钢中夹杂物的改质机理研究 [J]. 2018, 54(9): 1253-1261.
- [106] H P Wang, L Xiong, L Zhang, et al. Investigation of RE-O-S-As inclusions in high carbon steels [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2017, 48(6): 2849-2858.
- [107] 雷洪, 耿佃桥, 赫冀成. 钢液中简单氧化物的形核、长大数学模型 [C]. 沈阳: 冶金反应工程学术会议, 2011.
- [108] 王海涛, 许中波, 王福明. 帘线钢凝固过程中夹杂物析出 [J]. *北京科技大学学报*, 2007(9): 884-889.
- [109] 郑万, 刘磊, 李光强, 等. Ti-Mg 复合脱氧钢中夹杂物细化机制 [J]. *工程科学学报*, 2015, 37(7): 873-882.
- [110] W Hao, J Zhu, L Ren. Kinetics of MnS inclusions generation in steel-nucleation, growth and maturation [J]. *Metallurgical Research & Technology*, 2025, 122(2): 13.
- [111] 吴浩泉 田永君, 郭景海, 等. 稀土夹杂物对 Fe-C 合金中初生奥氏体非均质形核的影响 [J]. *中国稀土学报*, 1988(4): 45-48.
- [112] 计云萍, 亢磊, 宋艳青, 等. RE₂O₃ 对钢液凝固时异质形核促进效用的晶体学计算 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2017, 46(10): 2889-2894.
- [113] 宋明明, 宋波, 杨占兵, 等. 稀土处理 C-Mn 钢显微组织和夹杂物演化 [J]. *工程科学学报*, 2015, 37(12): 1564-1569.
- [114] 牟红霞. 5CrNiMo 钢中大尺寸稀土夹杂物的形貌和形成动力学研究 [D]. 济南: 山东大学, 2006.
- [115] 杨超云, 栾义坤, 李殿中, 等. 稀土元素对高洁净度轴承钢中夹杂物的影响研究 [J]. *炼钢*, 2016, 32(4): 54-59, 72.
- [116] L Z Wang, S F Yang, J Q Li, et al. Study on the capillary interaction between particles on the surface of high-temperature melts [J]. 2021, 92(7): 2100013.
- [117] Andrew J. Armstrong, Richard C. Isothermal-expansion melting of two-dimensional colloidal monolayers on the surface of water [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter O'Sullivan*. 1989(1):1707-1730.
- [118] Samuel Levine, Bruce D. Bowen, Susan J. Partridge. Stabilization of emulsions by fine particles I. Partitioning of particles between continuous phase and oil/water interface [J]. *Colloids and Surfaces*, 1989, 38(2): 325-343.
- [119] P. A. Kralchevsky, V. N. Paunov, N. D. Denkov, et al. Energetical and force approaches to the capillary interactions between particles attached to a liquid-fluid interface [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1993, 155(2): 420-437.
- [120] V. N. Paunov, P. A. Kralchevsky, N. D. Denkov, et al. Lateral capillary forces between floating submillimeter particles [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1993, 157(1): 100-112.
- [121] W Z Mu, Neslihan Dogan, Kenneth S. Coley. Agglomeration of non-metallic inclusions at the steel/Ar interface: model application [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2017, 48(4): 2092-2103.
- [122] J Wang, L Z Wang, C R Li, et al. Agglomeration behavior of rare earth inclusions and alumina inclusions at the interface between argon and molten steel [J]. *Journal of Rare Earths*, 2023, 41(12): 2033-2040.

Application and mechanism research of rare earth modified inclusions in steel

YANG Ximing¹, REN Lei^{1*}, LIU Yubao²

(1. School of Rare Earth Industry (School of Rare Earth Engineering and Technology),

Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China;

2. State Key Laboratory of Baiyunobo Rare Earth Resource Researches and Comprehensive Utilization,

Baotou Research Institute of Rare Earths, Baotou 014030, China)

Abstract: Inclusions are inevitable during the steel smelting process, mainly consisting of oxides, sulfides, nitrides and composite. These inclusions have significant physical property differences from the steel matrix, leading to discontinuities in the microstructure and physical properties of the steel, thereby affecting the performance and service life of the steel. Rare earth elements, as modifiers, have shown excellent performance in improving the properties of inclusions, mainly through microalloying, inclusion modification, and improvement of the steel solidification structure to optimize performances of steel. The paper focuses on the modification effects of rare earth elements (RE) on inclusions during steel smelting and their impact on steel performance, systematically summarizes the phenomena, patterns, mechanisms of rare earth-modified inclusions, and their effects on steel properties, analyzes the effects of different rare earth elements (such as Ce, La, Y) on inclusions and structures in steel, discusses the effects of rare earth complex addition and modification of inclusions in conjunction with heat treatment processes, and covers thermodynamic calculations and kinetic analyses of inclusion modification mechanisms. Thermodynamic calculations can predict the formation order and existence form of rare earth inclusions, optimize reaction conditions, and determine the optimal addition amount of rare earth elements. Kinetic analysis shows that rare earth inclusions are prone to collision, agglomeration, and growth during the molten steel temperature and cooling process, floating and removing, which helps to reduce the content of inclusions in the molten steel. The modification of inclusions by rare earth elements can significantly improve the performance of steel, increase the production efficiency of steel, and is of great significance for promoting the sustainable development of the steel industry.

Keywords: steel; inclusions; rare earth elements; modification; thermodynamics; kinetics; microalloying

